



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 30 068 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 30 068.1
㉑ Anmeldetag: 25. 7. 96
㉒ Offenlegungstag: 29. 1. 98

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 07 D 333/70
C 07 D 409/12
C 07 D 409/14
C 07 D 417/12
C 09 K 19/34
C 09 K 19/58
C 09 B 87/20

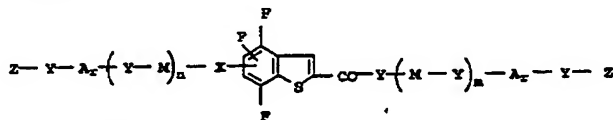
DE 196 30 068 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Thiemann, Thies, Dr., 25421 Pinneberg, DE; Tashiro,
Masashi, Prof. Dr., Dazaifu, Fukuoka, JP; Mataka,
Shuntaro, Dr., Oh-nojyo, JP; Tsuzuki, Hirihisa, Dr.,
Kasuga, JP; Mukumoto, Mamoru, Settsu, Osaka, JP;
Vill, Volkmar, Dr., 20255 Hamburg, DE; Gesekus,
Gunnar, 22111 Hamburg, DE

⑤4 Neue flüssigkristalline Verbindungen und deren Vorprodukte

⑤7 Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel



In der die Reste

A Spacer,

r 0 oder 1, die Reste

M unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte aliphatische, aromatische, heteroaliphatische oder heteroaromatische Ringsysteme,

n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

X O, S, COO, OCOO, CONH oder CONR,

R C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste

Y unabhängig voneinander O, S, COO, OCO, OCOO, CONH, NHCO, CONR, NRCO oder eine direkte Bindung und die Gruppen

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyan oder eine polymerisierbare Gruppe sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Verwendung als solche oder im Gemisch mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen in optischen Anzeigelementen oder Datenspeichern, in Polarisatoren oder in flüssigkristallinen Farbmitteln.

DE 196 30 068 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 065/397

8/28

Beschreibung

Wie für formanisotrope Medien bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallellagerung der Moleküllängsachsen existiert. Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die cholesterische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z. B. H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 52, 631 (1970); H. Baessler, T.M. Laronge, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 51, 799 (1969); H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. Naturforsch. 28a, 799 (1973); H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, Naturwiss., 58, 599 (1971), H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 869 (1974)).

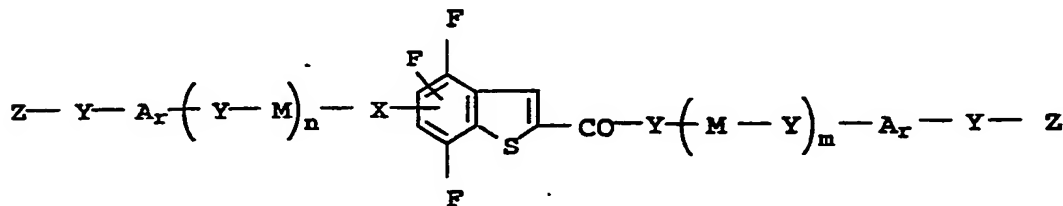
Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichtes einer cholesterischen Schicht variiert werden. Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester und Orientierung in der cholesterischen Phase, z. B. nach der Photovernetzung, ein stabiles, farbiges Netzwerk hergestellt werden, dessen Konzentration an chiraler Komponente dann aber nicht mehr verändert werden kann (G. Galli, M. Laus, A. Angelon, Makromol. Chemie, 187, 289 (1986)). Durch Zumischen von nichtvernetzbaaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndricks, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydrosilylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylhaltigen Mesogenen mit definierten zyklischen Siloxanen und anschließende Photopolymerisation ein cholesterisches Netzwerk gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von bis zu 50% an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile (F.H. Kreuzer, R. Maurer, Ch. Müller-Rees, J. Stohrer, Vortrag Nr. 7, 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1993).

In der Anmeldung DE-OS-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung cholesterolhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu cholesterischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente in der Mischung ca. 94%. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.

Neben oben beschriebenen nematischen und cholesterischen Netzwerken sind auch smektische Netzwerke bekannt, welche insbesondere durch Photopolymerisation/Photovernetzung von smektisch flüssigkristallinen Materialien in der smektisch flüssigkristallinen Phase hergestellt werden. Die hierfür verwendeten Materialien sind in der Regel symmetrische, flüssigkristalline Bisacrylate, wie sie z. B. D.J. Broer und R.A.M. Hikmet, Makromol. Chem., 190, 3201–3215 (1989) beschrieben haben. Diese Materialien weisen aber sehr hohe Klärtemperaturen von $> 120^{\circ}\text{C}$ auf, so daß die Gefahr einer thermischen Polymerisation gegeben ist. Durch Zumischen chiraler Materialien können beim Vorliegen einer S_{C} -Phase piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden (R.A.M. Hikmet, Macromolecules 25, S. 5759, 1992).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Herstellung neuer flüssigkristalliner Materialien, die allein oder in Mischungen mit anderen Flüssigkristallen breite flüssigkristalline Phasenbereiche und hohe Klärtemperaturen aufweisen oder induzieren.

Die Erfindung betrifft nun Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der die Reste

A Spacer,

r 0 oder 1, die Reste

M unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte aliphatische, aromatische, heteroaliphatische oder heteroaromatische Ringsysteme,

n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

X O, S, COO, OCOO, CONH oder CONR,

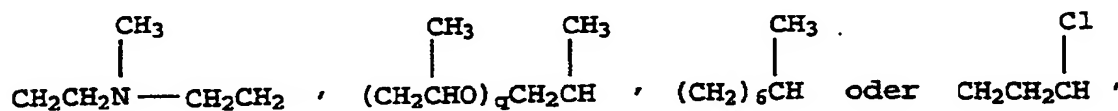
R C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste

Y unabhängig voneinander O, S, COO, OCO, OCOO, CONH, NHCO, CONR, NRCO oder eine direkte Bindung und die Gruppen

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyan oder ein polymerisierbare Gruppe sind.

Als Spacer A können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden; üblicherweise sind die Spacer über Carbonat-, Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit M oder Z verknüpft, d. h. die Reste Y entsprechen vorzugsweise einer direkten Bindung, O, S, COO oder OCOO. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und können in der Kette z. B. durch O, S, NH, NR, COO, OCO, CO oder OCOO unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder C₁- bis C₄-Alkyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

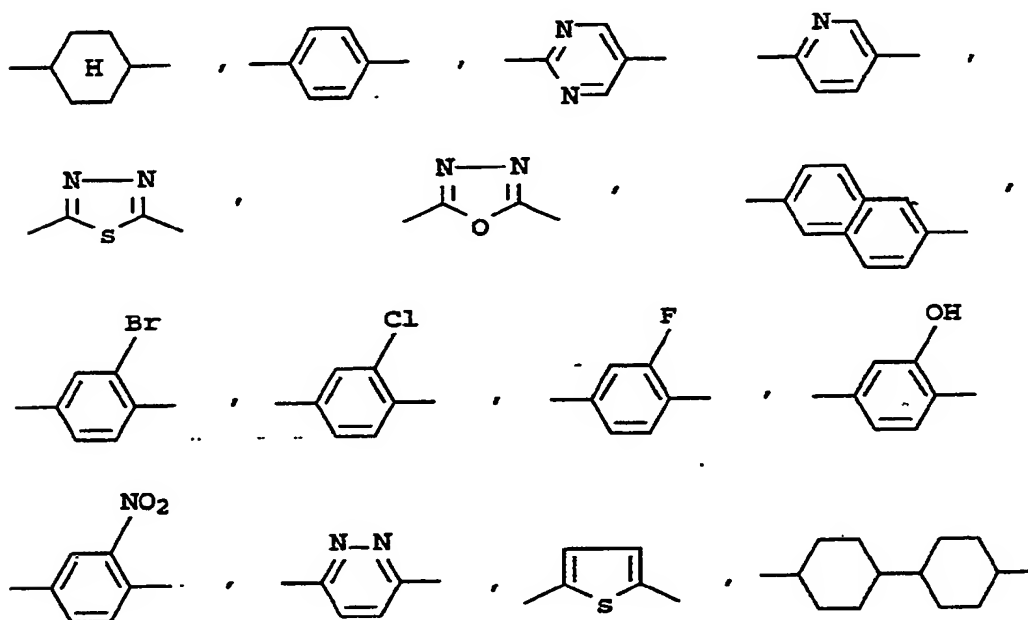


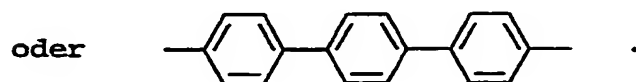
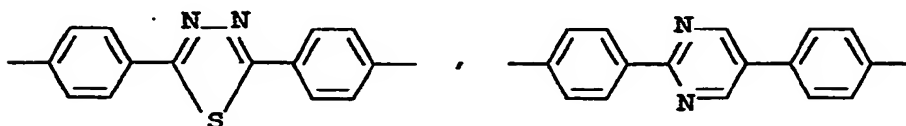
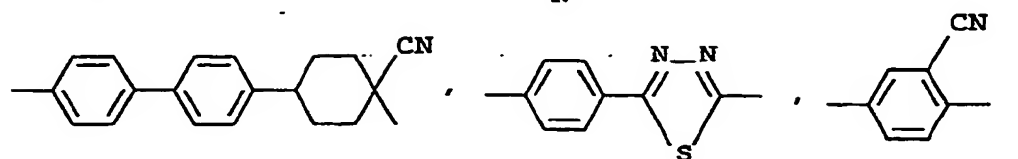
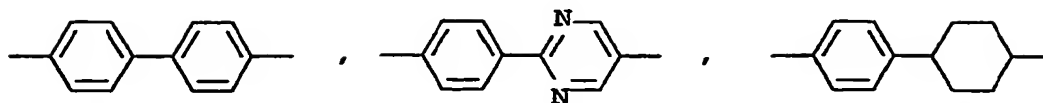
wobei

q 1 bis 3 und

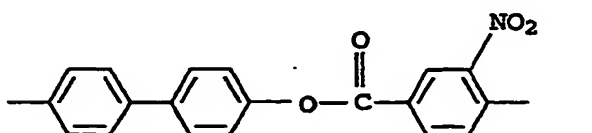
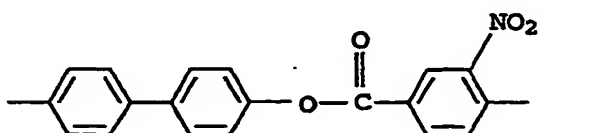
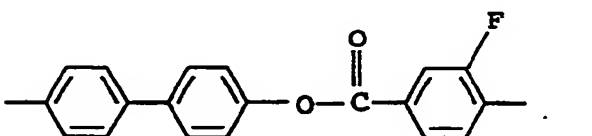
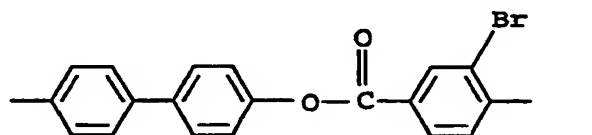
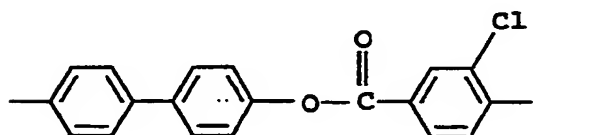
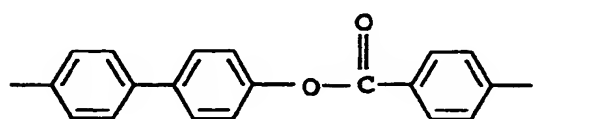
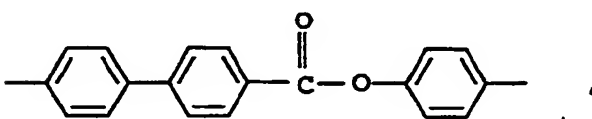
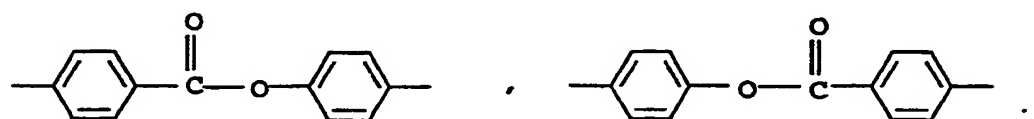
p 1 bis 12 sind.

Die Reste M sind in der Regel nicht aromatisch oder aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z.B. folgenden Grundstrukturen entsprechen:

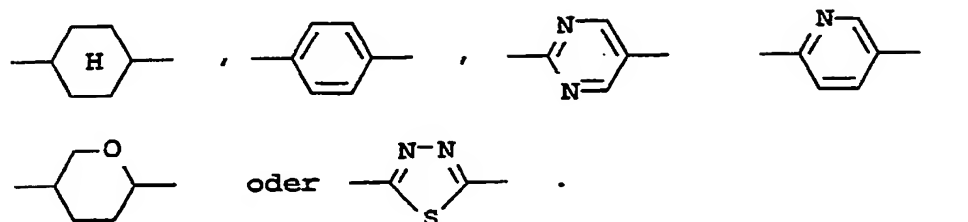




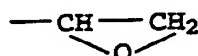
Besonders bevorzugt sind als Gruppen (M-Y)_n z.B:



Besonders bevorzugt für M sind z. B.:



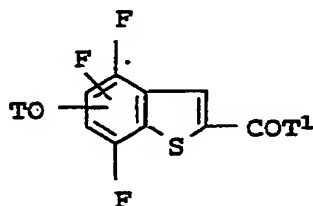
Von besonderer Bedeutung sind weiterhin Verbindungen, bei denen n und m in der Summe maximal 3 sind, X O, S, COO oder OCOO ist und Z Wasserstoff, Vinyl, Methylvinyl, Chlorvinyl, NCO, OCN oder



bedeutet.

Der Rest $Z-Y-A_r-(Y-M)_n-X$ entspricht insbesondere auch einer C_1 - bis C_{12} -Alkoxygruppe, die gegebenenfalls eine polymerisierbare Gruppe trägt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die neuen Verbindungen der Formel



in der

T Wasserstoff oder C_1 - bis C_{12} -Alkyl und T^1 Hydroxy, Chlor oder Brom sind.

Die erfindungsgemäßen Einheiten $Z-Y-A_r-(Y-M)_n-$, in denen Z, Y, A_r und M die oben angegebene Bedeutung haben, sind durch allgemein bekannte Syntheseverfahren, wie sie beispielsweise in der DE-A 39 17 196 beschrieben sind, zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Verwendung in elektro-optischen Anzeigeelementen, als chiraler Dotierstoff für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur Erzeugung farbig reflektierender Schichten oder zur Herstellung von flüssigkristallin cholesterisch geordneten Pigmenten.

Beispiel 1

Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-methoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure

Eine Mischung von 0,5 g (2 mmol) 4,5,6,7-Tetrafluorobenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure, 0,96 ml 28%ige Natriummethanolatlösung in Methanol und 5 ml Dimethylformamid (DMF) werden 25 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben und mit konzentrierter Salzsäure sauer gestellt.

Der ausgefallene Feststoff wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung im Vakuum eingeeengt und der Rückstand mit einem Überschuß von Diazomethan, gelöst in Ether, versetzt. Die Lösung wird eingeeengt und der Rückstand säulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel 60, Hexan : Dichlormethan = 1 : 1). Man erhält 0,55 g des Methylesters der oben genannten Säure (99% d. Th.). Der Methylester wird anschließend mit NaOH in Ethanol hydrolysiert. Die Säure wird durch Ansäuern mit konz. HCl ausgefällt und durch Sublimation gereinigt.

Beispiel 2

Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-methoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 1. Es werden jedoch 1,2 ml einer 28%igen Natriummethanolatlösung in Ethanol bei der Reaktion eingesetzt.

Die Ausbeute nach Aufarbeitung und Reinigung b trug 0,28 g, was 97% Ausbeute, bezogen auf 0,25 g eingesetzte 4,5,6,7-Tetrafluorobenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure entspricht.

Beispiel 3

Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-butoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure

Eine Mischung von 4,5,6,7-Tetrafluorobenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure (0,50 g; 2 mmol), Natriumhydroxid (0,56 g; 10 mmol) und Butanol (12 ml) wird 25 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgt analog Beispiel 1.

Ausbeute: 0,30 g \approx 77% d. Th.
Phasenverhalten: K 120 N 141,8 I

Beispiel 4

Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-butoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure-(4-cyanphenyl)-ester

3,04 g (0,01 mol) 4,5,7-Tetrafluor-6-butoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure und 1,19 g (0,01 mol) 4-Cyanphenol werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 0°C 5,15 g (0,025 mol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0,305 g (0,0025 mol) Dimethylaminopyridin gelöst in Methylenchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung rührt 14 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird der abgeschiedene Feststoff abfiltriert und die Reaktionsmischung bis zur Trockne eingeeengt. Das rohe Reaktionsprodukt wird anschließend in Toluol aufgenommen und säulenchromatografisch (Kieselgel 60, Toluol/Ethanol = 9 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 3,48 g = 86% d. Th.
Phasenverhalten: K 125,5 (N) I.

Beispiel 5

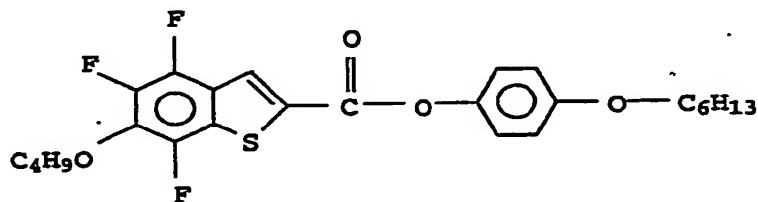
Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-butoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure-[2-(4-octoxyphenyl)pyranyl-(5)]-ester

3,04 g (0,01 mol) 4,5,7-Tetrafluor-6-butoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure und 3,06 g (0,01 mol) 244-Octoxyphenyl-5-hydroxypyran werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 0°C 5,15 g (0,025 mol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0,305 g (0,0025 mol) Dimethylaminopyridin gelöst in Methylenchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung rührt 14 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird der abgeschiedene Feststoff abfiltriert und die Reaktionsmischung bis zur Trockne eingeeengt. Das rohe Reaktionsprodukt wird anschließend in Toluol aufgenommen und säulenchromatografisch (Kieselgel 60, Toluol/Ethanol = 9 : 1) gereinigt.

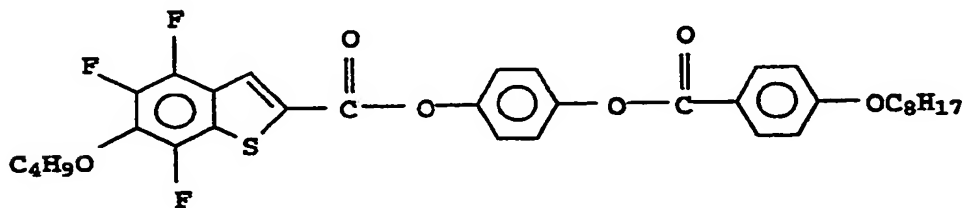
Ausbeute: 4,38 g = 74% d. Th.
Phasenverhalten: K 80 Sa 126 CH 136 BP 138 I

Analog Beispiel 4 und 5 können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

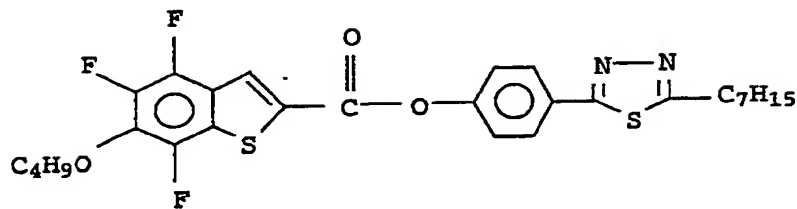
Beispiel 6



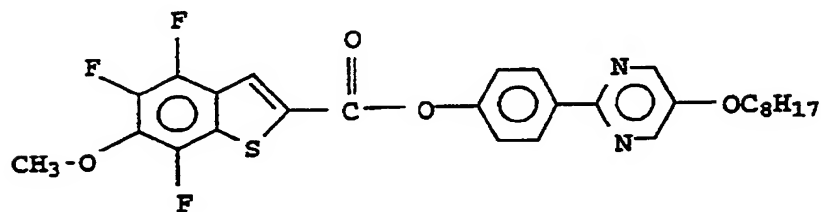
Beispiel 7



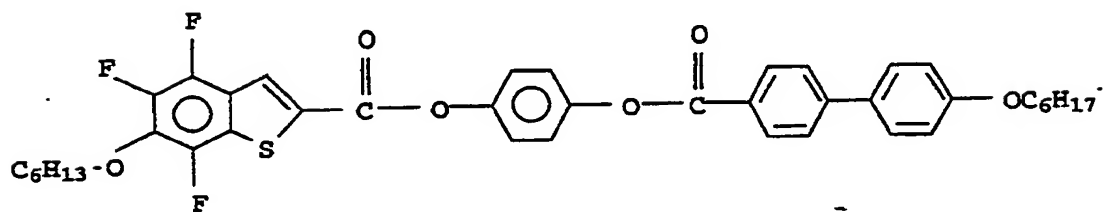
Beispiel 8



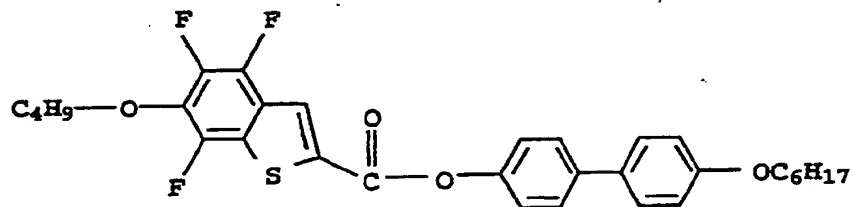
Beispiel 9



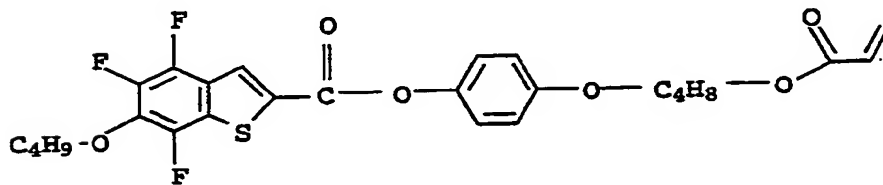
Beispiel 10

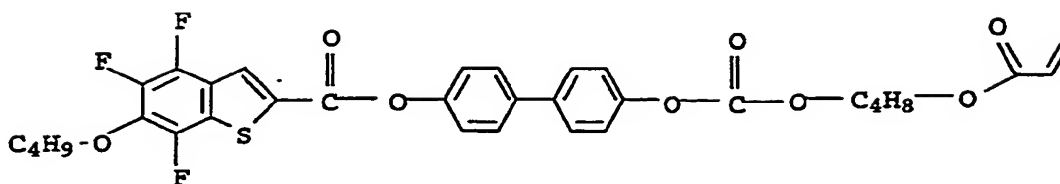


Beispiel 11



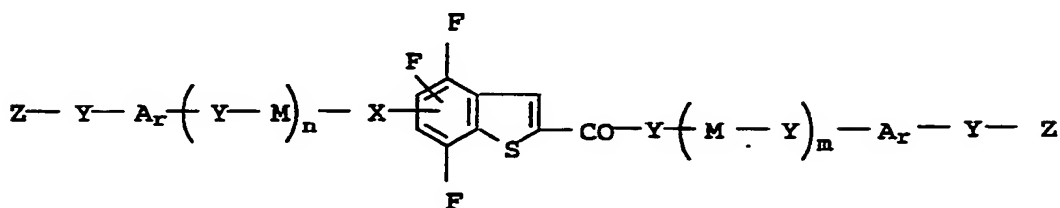
Beispiel 12





Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



in der die Reste

A Spacer,

r 0 oder 1, die Reste

M unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte aliphatische, aromatische, heteroaliphatische oder heteroaromatische Ringsysteme,

n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

X O, S, COO, OCOO, CONH oder CONR,

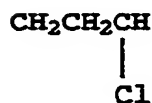
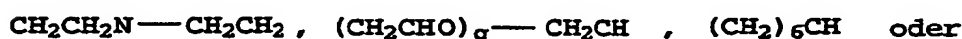
R C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste

Y unabhängig voneinander O, S, COO, OCO, OCOO, CONH, NHCO, CONR, NRCO oder eine direkt Bindung und die Gruppen

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyan oder eine polymerisierbare Gruppe sind.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Spacer A unabhängig voneinander gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch O, S, NH, NR, COO, OCO, OCOO oder CO unterbrochenes C₂- bis C₃₀-Alkyl oder -Alkenyl sind.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Spacer A unabhängig voneinander den Formeln

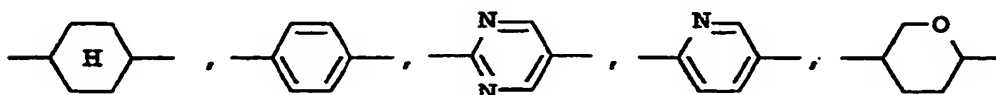


entsprechen, wobei

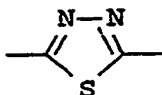
p 1 bis 12 und

q 1 bis 3 sind.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Reste M den Formeln



oder



5

entsprechen.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen n und m in der Summe maximal 3 sind.

10

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen X O, S, COO oder OCOO ist

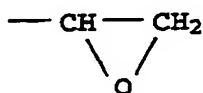
7. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen

Y unabhängig voneinander für O, S, COO, OCO, OCOO oder eine direkte Bindung steht.

8. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Reste

15

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Vinyl, Methylvinyl, Chlorvinyl, NCO, OCN oder



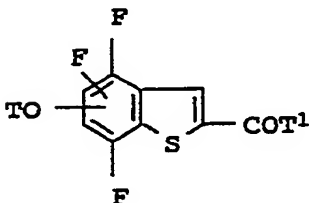
20

sind.

9. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen der Rest $Z-Y-A_r-(Y-M)_n-X-$ eine C_1 - bis C_{12} -Alkoxygruppe ist, die gegebenenfalls eine polymerisierbare Gruppe trägt.

25

10. Verbindungen der Formel



30

35

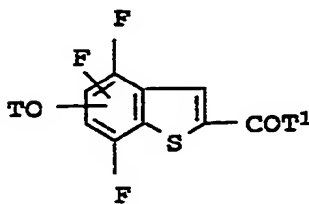
in der

T Wasserstoff oder C_1 - bis C_{12} -Alkyl und

T¹ Hydroxy, Chlor oder Brom sind.

40

11. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1



45

50

T Wasserstoff oder C_1 - bis C_{12} -Alkyl und

T¹ Hydroxy, Chlor oder Brom sind,

als solche oder im Gemisch mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen in optischen Anzeigeelementen oder Datenspeichern, in Polarisatoren oder in flüssigkristallinen Farbmitteln.

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)